

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



ارزیابی رفتار زیست تخریب پذیری و الکتروشیمیایی آلیاژ منیزیم - آلومینیوم AZ31 با غشاء بایو نانوکامپوزیتی*

فرزاد سلیمانی

DOI: 10.22067/jmme.2022.78695.1074

چکیده *منیزیم و آلیاژهای آن با توجه به خواص مکانیکی نزدیک به بافت استخوان گزینه ای مناسب برای تولید ایمپلنت های ارتوپدی می باشد اما نرخ بالای خوردگی این مواد مانع اصلی بر سر راه کاربرد آنها به عنوان ایمپلنت های ارتوپدی است . یکی از روش های مطلوب برای کاهش نرخ خوردگی منیزیم و آلیاژ های آن در محیط های فیزیولوژی ایجاد غشاهای پلیمری- سرامیکی می باشد. هدف اصلی از تحقیق حاضر اعمال غشاء پلیمری پلی کاپرولاکتون – کیتوسان -۱٪بغدادیت به روش غوطه وری بر روی آلیاژ منیزیم AZ31آندایز شده به منظور بهبود مقاومت به خوردگی این آلیاژ است. نتایج ازمون پلاریزاسیون نشان داد که اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی سبب بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش هزار برابری نرخ خوردگی زیر لایه AZ31 در محیط فیزیولوژی می شود . همچنین اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی منجر به افزایش زبری سطح از ۰/۳٤ ± ۳,۵٤٦، نمونه منیزیم AZ31به ۰/۳٤ ± ٦,٦۵۲ میکرومتر برای نمونه با غشاء پلیمری - سرامیکی شده است. به منظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه ها، از آزمون مایع شبیه ساز بدن (بافر فسفات) استفاده شد. نتایج نشان می دهد که تشکیل لایه آپاتیت روی سطح نمونه می تواند به عنوان معیاری از زیست تخریب پذیری در نظر گرفته شود.*

واژه‌های کلیدی کیتوسان، پلی کاپرو لاکتون، غشاء، آلیاژ منیزیم، زیست تخریب پذیری، بافرفسفات.

Evaluation of Biodegradability and Electrochemical Behavior of Magnesium-Aluminum Alloy AZ31 with Bio-Nanocomposite Membrane

Farzad Soleymani

Abstract *Magnesium and its alloys are a suitable option for the production of orthopedic implants due to their mechanical properties close to bone tissue, but the high rate of corrosion of these materials is the main obstacle to their use as orthopedic implants. One of the best methods to reduce the corrosion rate of magnesium and its alloys in physiological environments is to create polymer-ceramic membranes. The main purpose of the present research is to apply polycaprolactone-chitosan-1% Baghdadite polymer membrane by immersion method on anodized AZ31 magnesium alloy in order to improve the corrosion resistance of this alloy. The results of the polarization test showed that the application of polymer-ceramic membrane improves the corrosion resistance and reduces the corrosion rate of the AZ31 sublayer by a thousand times in the physiological environment. Also, the application of polymer-ceramic membrane has led to an increase in the surface roughness from 3.546 ± 0.34, AZ31 magnesium sample to 6.652 ± 0.34 micrometers for the sample with polymer-ceramic membrane. In order to evaluate the ability of apatite formation on the samples, the body simulating liquid test (phosphate buffer) was used. The results show that the formation of apatite layer on the surface of the sample can be considered as a measure of biodegradability.*

Key Words chitosan, polycaprolactone, membrane, magnesium alloy, biodegradability, phosphate buffer.

* تاریخ دریافت مقاله ۱٤۰۱/٦/۱٦و تاریخ پذیرش آن ۱٤۰۱/۹/۲٦ می‌باشد.

(۱) استادیار، دانشگاه پیام نور.

Email: f.soleymani52@pnu.ac.ir

مقدمه

مواد فلزی زیست سازگار از قبیل فولاد زنگ نزن، آلیاژ تیتانیوم و آلیاژ کبالت – کروم نقش اساسی به عنوان کاشتنی برای ترمیم یا جایگزینی استخوان های آسیب دیده ایفا کرده اند اما این کاشتنی ها با گذشت زمان مشکلاتی نظیر سایش، شل شدن، عدم دریافت پاسخ و تثبیت مناسب بیولوژیکی، عدم استخوان سازی، عدم پایداری مکانیکی، کاهش تحرک مفصل، وجود درد و در نهایت شکست را به دنبال داشته اند در نتیجه اجرای عمل جراحی مجدد لازم خواهد بود بنابراین، تلاش های زیادی برای ساخت کاشتنی‌های زیست تخریب پذیر برای ترمیم استخوان انجام گرفته است [1,2]. در طول چهار دهه گذشته، بیو مواد گوناگونی توسعه یافته و با موفقیت به عنوان مواد پیوند استخوان به کار گرفته شده اند از جمله موادی که برای پیوند استخوان به کار رفته اند، کلسیم فسفات‌ها و پلی‌لاکتیدها بودند که خواص مکانیکی مناسبی نداشته‌اند. در مقایسه با این مواد، آلیاژ های پایه منیزیم قرار داشتند که نسبت به کلسیم فسفات ها و پلی لاکتیدها خواص بهتر و نزدیک تری به استخوان طبیعی داشته‌اند [3,4] با وجود استحکام بالای آلیاژ منیزیم، یک محدودیت جدی برای این آلیاژها سرعت خوردگی و واکنش‌پذیری بالای آن بود. به همین‌خاطر تلاش‌های چشم‌گیری برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم انجام گرفته است از طرف دیگر واکنش‌پذیری بالای آلیاژ های منیزیم در محیط خورنده به عنوان یک مزیت در کاربردهای پزشکی به خصوص در کاشتنی‌های زیست تخریب پذیر مورد استفاده در مهندسی بافت استخوان محسوب می شد. زیرا با زیست تخریب پذیری کنترل شده این آلیاژ ها شرایط برای ترویج رشد استخوان فراهم می شد [5] البته لازم به ذکر است که در صورتی می توان منیزیم یا آلیاژ های آن را به عنوان یک کاشتنی زیست تخریب پذیر به حساب آورد که اولا نرخ تحلیل و تخریب شدن آن متناسب با نرخ ترمیم شدن استخوان باشد و ثانیا محصولات خوردگی ایجاد شده حاصل از تحلیل یافتن منیزیم یا الیاز های آن قابل پذیرش توسط بدن باشد [6] تحقیقات اخیر نشان می دهد که تقاضای زیادی برای طراحی آلیاژ منیزیم با سرعت خوردگی کنترل شده و توانایی رسوب لایه آپاتیت شبه استخوانی روی سطح، به منظور ترویج رشد استخوان در بدن وجود دارد [7]. رویکرد جدید برای افزایش طول عمر کاشتنی های فلزی، اعمال غشاء با ساختار نانو بر روی سطوح این کاشتنی‌ها می‌باشد. بر این اساس از مواد عایق همچون سرامیک ها، پلیمر ها و یا کامپوزیتی از این مواد استفاده می‌شود اما اعمال این غشاءهای سرامیکی بر روی سطح همواره همراه با ترک و تخلخل بوده است. لذا خوردگی به صورت حفره ای در آلیاژ رخ می‌دهد [6-8]. در یکی از تحقیقات انجام شده در زمینه غشاءهای پلیمری، آلیاژ منیزیم AZ31 را با استفاده از روش الکتروریسی با پلیمر پلی کاپرولاکتون غشاء دهی کردند . نتایج نشان داد که زیرلایه AZ31 غشاء داده شده با نانو فیبر پلی کاپرولاکتون مقدار تخریب و زیست سازگاری سطح آلیاژ AZ31 را به مقدار قابل توجهی بهبود داده است . همچنین نتایج کشت سلولی، نشان داد که میزان زنده مانی و تکثیر سلولی بر روی سطح نمونه های غشاء داده شده، نسبت به نمونه AZ31 بدون غشاء بیشتر است. دلیل این امر کنترل در رهایش یون Mg در محیط اطراف کاشتنی بوده و در نتیجه منجر به بهبود شرایط خوردگی در محیط فیزیولوژیک بدن شده است [9] اما بزرگترین ضعف این نوع از غشاءها کم بودن زیست فعالی آنها بوده در نتیجه اتصال کاشتنی به بافت میسر نمی شود . بنابراین کامپوزیتی از این مواد شرایط بهتری از لحاظ زیست فعالی و زیست سازگاری برای کاشتنی فراهم می‌کند [10,11] در بیشتر اصلاح سازی‌های سطحی انجام شده روی آلیاژهای منیزیم، بهبود خواص زیست سازگاری، مکانیکی و خوردگی غشاء با هزینه‌های تولید کم و قابلیت تولید در مقیاس صنعتی کمتر مورد توجه قرار گرفته است [12-14] در این پژوهش هدف، به کار گیری غشاء نانو کامپوزیتی (پلی کاپرولاکتون – کیتوسان –۱٪بغدادیت) جهت اصلاح سازی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 از لحاظ بهبود خواص زیستی و خوردگی، با هزینه تولید پایین، سرعت بالا و امکان استفاده در مقیاس صنعتی بوده است.

مواد و روش ها

ساخت نانو پودر بغدادیت

به منظور تهیه نانو پودر بغدادیت از روش آلیاژسازی مکانیکی استفاده شد . در این روش مواد اولیه کلسیم کربنات ($CaCO_3$)، اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) و اکسید سلیسیم (SiO_2) (تمام مواد مصرفی ساخت شرکت مرک آلمان و با خلوص ۹۹ درصد می‌باشد) با نسبت استو کیومتری۳:۱:۲ با یکدیگر مخلوط شدند و به مدت ۱۰ ساعت در آسیاب سیاره ای با انرژی بالا با نسبت گلوله به پودر ۱۰: ۱ آسیاب شد. محفظه آسیاب و گلوله ها از جنس زیرکونیا انتخاب شدند و پودر حاصله در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت کلسینه شد [15].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی الیاژ منیزیم AZ31 (درصد وزنی)

عنصر AZ31	Fe	Ni	Cu	Si	Mn	Zn	Al	Mg
درصد وزنی	0.002	0.001	0.003	0.02	0.4	0.82	3.05	Bal

آماده سازی آلیاژ منیزیم

در این تحقیق از آلیاژ منیزیم AZ31 با ترکیب شیمیایی ذکر شده در جدول یک استفاده گردید شمش اولیه تا ضخامت ۲ میلی متر نورد گرم شد و برای یک نواخت شدن ساختار به مدت سه ساعت در دمای ٤٥٠ سانتی گراد آنیل گردید سپس از ورق حاصل نمونه هایی با ابعاد ۲×۳ سانتی متر بریده و عملیات آماده سازی سطح بر روی آنها انجام شد به این ترتیب که نمونه‌ها با سنباده شماره ۱۸۰ تا ۱۲۰۰ پولیش شد و به منظور چربی زدایی و خارج کردن هرگونه آلودگی، به مدت ۱۰ دقیقه در الکل در دستگاه التراسونیک قرار گرفت.

عملیات غشاء دهی

اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی

در این پژوهش از پلیمر پلی کاپرولاکتون و کیتوسان به منظور اعمال غشاء پلیمری جهت اصلاح سازی الکتروشیمیایی آلیاژ منیزیم AZ31 استفاده شد. به این منظور نسبت وزنی ۷۰٪ از پلی کاپرولاکتون و ۳۰% کیتوسان انتخاب شد [16]. به منظور انحلال کیتوسان و پلی کاپرولاکتون (نسبت ۵ به ۳) از اسید فرمیک استفاده شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد هم زده شد . پس از انحلا ل کامل، نانو ذرات تقویت کننده بغدادیت (۱ ٪وزنی) به محلول اضافه شد، سپس به منظور توزیع بهتر ذرات بغدادیت، محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان امواج آلتراسونیک (S-JP ۰۱۰) قرار داده شد. سپس نمونه ها با روش غوطه وری غشاء داده شدند و به مدت ۲ ساعت در دمای ٤٥درجه سانتی گرد قرار گرفتند تا خشک شوند.

ارزیابی غشاءهای اعمالی

بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها. محیطی که آزمایش خوردگی در آن انجام شد، محلول شبیه سازی شده بدن با ترکیب ذکر شده در جدول (۲) بود سطحی برابر با ۱×۱ سانتی متر در معرض محیط خورنده قرار گرفت و آزمایش الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیو استات EG&G مدل G5 273A،طبق استاندارد ASTM G5انجام شد قبل از انجام آزمایش های الکتروشیمیایی نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه برای رسیدن به شرایط پایدار در محلول SBF غوطه ور شدند . نمونه AZ31 به عنوان نمونه کاری، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع در مدار قرار گرفتند . پلاریزاسیون از پتانسیل ۲۵۰ – میلی ولت تا ۲۵۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت اسکن ۰٫۳ میلی ولت بر ثانیه انجام گرفت [17]. آزمایش امپدانس طبق استاندارد ASTM G 106، در محدوده فرکانس ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز و ولتاژ متناوب با مشخصه موج قله تا قله ۵ میلی ولت به دست آمد .

بررسی رفتار زبری سنجی نمونه‌ها. برای ازمون زبری سنجی نمونه ها از دستگاه زبری سنجی دیجیتال پرتابل مدل TR100 استفاده شد . دستگاه های زبری سنجی مقدار Ra و Rz و دیگر موارد را به صورت خودکار اندازه گیری می کنند. مزیت استفاده از دستگاه های دیجیتال نسبت به دستگاه های با سوزن روبشی عدم آسیب رساندن به سطح قطعه یا غشاء است.

بررسی ترکیبات فازی غشاهای پلیمری. در جهت تایید حضور نانو ذرات بغدادیت درون غشا ها از آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از لامپ CuKa با طول موج λ=۱/٥٤٢A در Step Size 0.05 , 20 <2Θ< 40 : استفاده گردید پیک های بدست امده با استفاده از نرم افزار X-Pert و اطلاعات موجود در کارت های استاندارد بررسی شد.

بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی. به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها و تخلخل‌های موجود در غشاهای مختلف، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به کار گرفته شد . برای آماده سازی، نمونه ها به ابعاد ۲×۳ سانتی متر تهیه، و تحت جریان ۱۰ میلی آمپر با طلا غشاء داده شد و پس از آن تحت ولتاژ ۱۰ تا ۱۵ کیلو ولت سه عکس از نقاط مختلف نمونه‌ها گرفته شد.

تعیین گروه های عاملی در غشا های پلیمری – سرامیکی. برای بررسی پیوند های موجود در غشا های پلیمری–سرامیکی، از روش طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) در محدوده Cm^{-1} ٤٠٠– ٢٤٠٠ و با نرخ روبش $2\ Cm^{-1}$ استفاده شد.

آزمون ارزیابی زیست فعالی غشاء ها. محلول شبیه سازی شده بدن بر اساس روشی که بوهنر و همکارانش [18,19] ارائه دادند، آماده شد. در این روش به هیچ عنوان نیازی به گرفتن pH محلول شبیه سازی شده بدن در حین ساخت آن و ثابت نگه داشتن این عدد در pH- ٧/٤ نمی باشد.

برای تهیه محلول شبیه سازی بدن ابتدا دو بشر ١٠٠٠ میلی لیتری تهیه، و درون هر کدام به تفکیک ٨٠٠ میلی لیتر آب مقطر ریخته، و با کمک استیرر دمای هرکدام از بشر به ٣٧ درجه سانتی گراد رسانده شد، سپس مقدار ٠٫١٦ میلی لیتر اسید کلریدریک نیم مولار به هر یک از دو بشر به صورت جداگانه همزمان اضافه گردید . و بعد از آن، به ترتیب نمک ها به بشر ها اضافه شد (جدول ٢) .

جدول ٢ مقادیر نمک‌های اضافه شده به هر یک از سل‌های A و B [18]

نمک‌ها	مقادیر اضافه شده به سل A	مقادیر اضافه شده به سل B
HCl (1 molar)	٠٫١٦٠ml	٠/١٦ml
NaCl	٨٫٠٣٥g	٨٫٠٣٥g
KCl	٠٫٤٥٠g	–
$K_2HPO_4.3H_2O$	٠٫٤٦٢g	–
$MgCl_2.6H_2O$	٠٫٦٦٢g	–
$CaCl_2$	–	٠٫٥٨٤g
Na_2SO_4	٠٫١٤٤g	–
$NaHCO_3$	٠٫٧١٠g	–

به منظور انجام آزمون زیست تخریب پذیری از محلول بافر فسفاتی(PBS) (buffered saline) با ترکیب شیمیایی و مقدار (NaCl , ٨ گرم و KCl ,٠٫٢ گرم و Na_2HPO_4 , ١٫٢٤ گرم و KH_2PO_4 ,0.24 گرم) استفاده شد.

نمونه ها قبل از قرارگیری در محلول، با ترازوی با دقت ٤ رقم اعشار وزن شدند و سپس ١٠ میلی لیتر محلول بافر فسفات تهیه شده در بطری‌های ریخته شد پس از قرار گیری نمونه‌ها درون بطری ها در دمای ٣٧ درجه سانتی گراد در درون حمام بن ماری قرار گرفتند و پس از مدت زمان ٧، ١٤، ٢١ و ٢٨ روز از محلول خارج شدند [20]. میزان تخریب پذیری نمونه ها طبق (رابطه ١) محاسبه گردید.

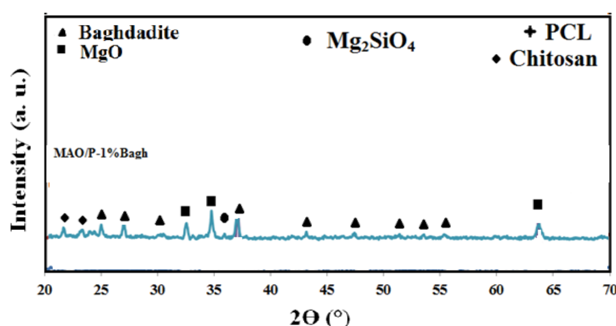
$$\text{درصد تخریب پذیری} = \frac{(W2 - W1)}{W1} \times 100 \qquad (١)$$

w_1 و w_2 به ترتیب وزن نمونه ها قبل و بعد از غوطه وری در آب است. به منظور تبدیل تغییرات وزنی به سرعت خوردگی می‌توان از (رابطه ٢) استفاده کرد که در آن CR سرعت خوردگی با واحد میلی گرم بر ساعت، W کاهش وزن نمونه با واحد میلی گرم، A سطح اولیه نمونه در معرض محیط خورنده با واحد سانتی متر مربع و t زمان غوطه وری با واحد ساعت می‌باشد [21].

$$CR = W/At \qquad (٢)$$

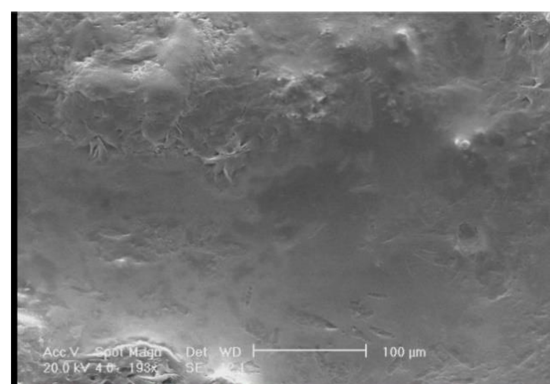
نتایج و بحث

شکل (١) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه AZ31 در حضور غشاء پلیمری همراه با یک درصد بغدادیت در تطابق خوبی با کارت های استاندارد منیزیم، منیزیم اکسید (JCPDS٠١– ٠٧٧– ٢٣٦٤) و فورستریت (JCPDS: 01-085 -1364) است. همچنین پیک های مربوط با کارت استاندارد بغدادیت (1854–٠٠–٠٤٧JCPDS)در زوایای ٣٠–٣٣ درجه مشاهده می شود که نشان دهنده حضور ذرات بغدادیت در غشاء است . پیک های حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه با غشاء پلیمری با ترکیب پلی کاپرولاکتون70 (٪ وزنی)–کیتوسان (30%وزنی) حضور پیک‌های پلی کاپرولاکتون و کیتوسان را در زوایای ٢١/٦ و ٢٣ درجه نشان می‌دهد.

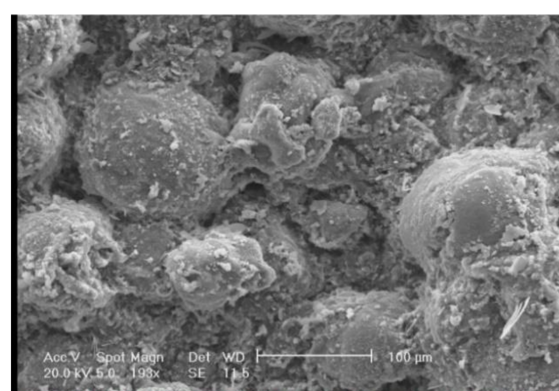


شکل ١ منحنی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه منیزیمی AZ31 با غشاء پلی کاپرولاکتون – کیتوسان– ١٪ بغدادیت

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطوح نمونه ها در اثر اعمال فرایند اکسیدان میکروجرقه و غشاء پلیمری پلی کاپرولاکتون (70% وزنی) - کیتوسان (30٪وزنی) در حضور ۱ ٪وزنی بغدادیت به ترتیب در شکل (۲- الف و ب) نشان داده شده است . همانطور که در تصویر شکل (۲-الف) دیده می شود، لایه سطحی ایجاد شده در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه پر از تخلخل و ترک بوده که منحصرا به دلیل آزاد شدن حباب های گازی و تنش های حرارتی است [22]. ایجاد چنین لایه ای از رسیدن محلول خورنده به زیر لایه تا حد زیادی جلوگیری می‌کند. اما الکترولیت از لایه متخلخل خارجی می تواند به زیرلایه برسد و در نتیجه در نهایت منجر به خوردگی الکتروشیمیایی زیرلایه شود [23]. بدین جهت اعمال این نوع غشاء به تنهایی نمی تواند منجر به بهبود رفتارخوردگی آلیاژهای منیزیمی شود.



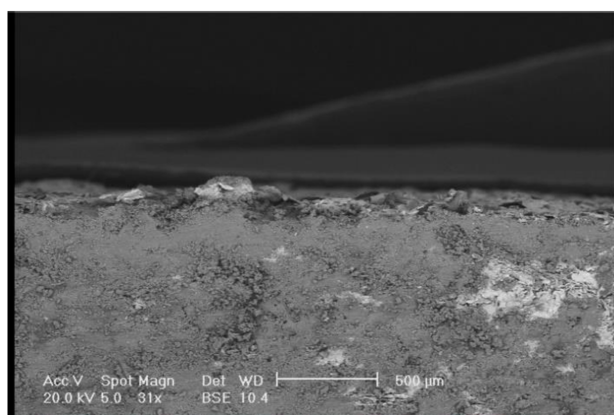
(الف)



(ب)

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) نمونه AZ31 آندایز شده و (ب) نمونه با غشاء پلیمر پلی کاپرولاکتون -کیتوسان – یک درصد بغدادیت

بدین ترتیب با اعمال غشاءهای کامپوزیتی پلیمری-سرامیکی می توان این تخلخل ها را کاهش داد و در نتیجه زمان لازم جهت نفوذ الکترولیت خورنده به زیر لایه افزایش پیدا می کند. روش های متفاوتی برای بهبود انحلال فلزات و رفتار زیست سازگاری آنها پیشنهاد شده است که ایجاد غشاء های پلیمری ـ سرامیکی از جمله این روش‌های بهبود است. تا کنون انواع گوناگونی از غشاءهای زمینه پلیمری برای بهبود خواص منیزیم و آلیاژهای آن مورد تحقیق قرار گرفته است که شامل پلیمرهایی مانند پلی کاپرولاکتون، ژلاتین، کیتوسان، هیالورونیک اسید و ... است. عموما به منظور بهبود خواص بیولوژیکی و چسبندگی غشاء پلیمری، از ذرات تقویت کننده سرامیکی در غشاء نیز استفاده می شود . از جمله بیو سرامیک‌های مورد استفاده در غشاء می توان به آلومینا، زیرکونیا، سیلیس، هیدروکسی آپاتیت، فورستریت، انستاتیت، بغدادیت و شیشه‌های زیستی اشاره کرد [22] همانطور که در شکل (۲) مشاهده می شود اعمال غشاء پلیمری همراه با ۱ ٪ بغدادیت منجر به پر شدن تخلخل‌ها و ترک‌های سطحی ناشی از آندایز شده است. حضور ذرات بغدادیت بدون هیچ گونه آگلومره شدن در سطح نمونه ها قابل مشاهده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه منیزیمی با غشاء پلیمری -۱ ٪ بغدادیت در شکل (۳) نشان داده شده است. غشاء پلیمری اعمالی با ذرات تقویت کننده بغدادیت به صورت یک لایه نازک، تمامی سطح را فرا گرفته و ضخامتی مناسبی را دارا می باشد.



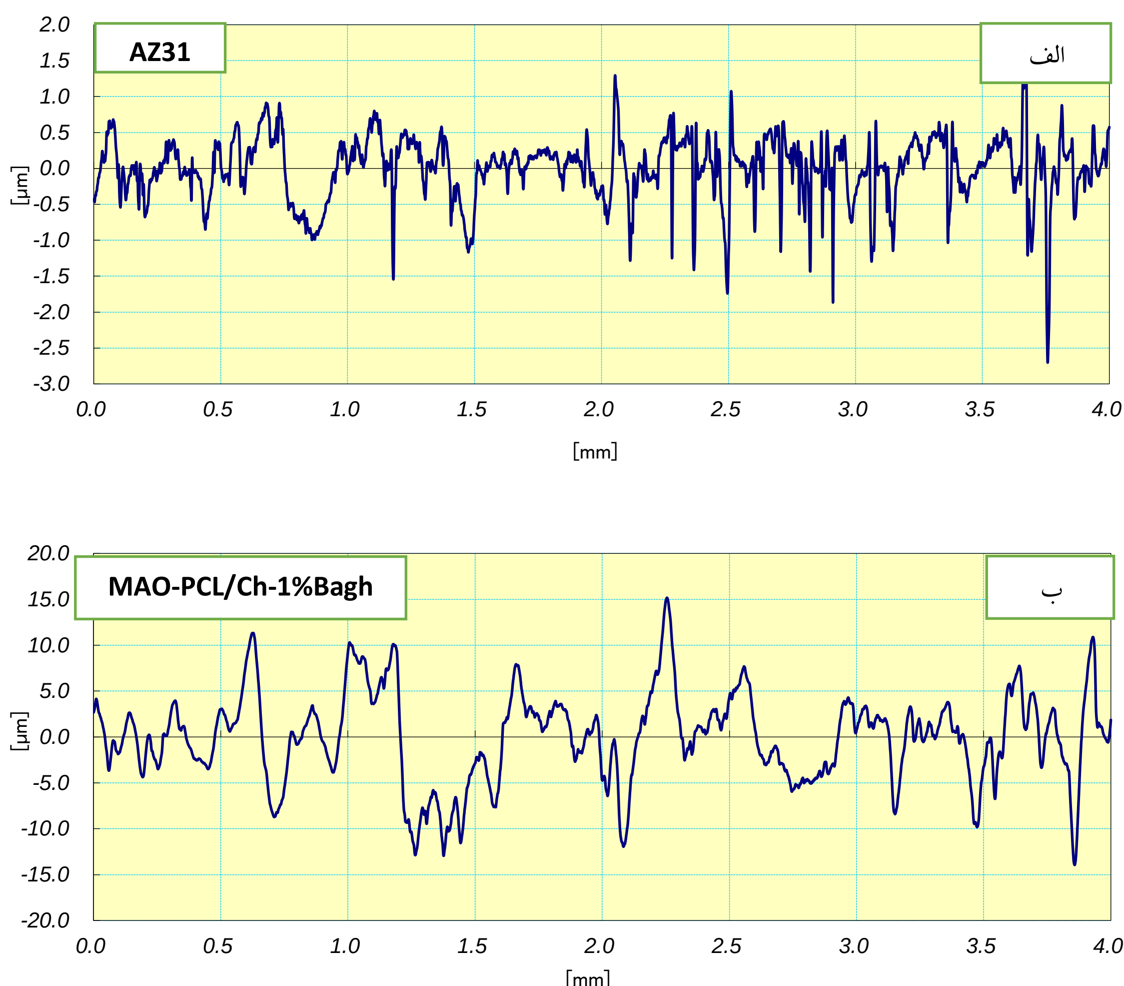
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح مقطع نمونه AZ31 با غشاء پلیمری – یک درصد بغدادیت

نتایج مربوط به زبری سنجی سطح (آنالیز پروفیلومتری)

مربوط به نمونه منیزیم AZ31 و نمونه با غشاء پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت در شکل (٤– الف و ب) نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون زبری سنجی (تصاویر آنالیز پروفیلومتری) نشان می‌دهد که اعمال غشاء پلیمر پلی کاپرولاکتون – کیتوسان -١ ٪ بغدادیت بر روی زیرلایه منجر به افزایش زبری سطح از ٣,٥٤٦ میکرومتر به ٦,٦٥٢ میکرومتر شده‌است. یکی از مهمترین نکات کلیدی در مورد غشاءهای اعمالی روی ایمپلنت های فلزی آن است که بافت بتواند به داخل غشاء نفوذ کند و در نتیجه پیوند مناسبی بین کاشتنی و بافت حاصل شود و این در صورتی امکان پذیر است که زبری سطح غشاءها مناسب باشد و در نتیجه بافت بتواند به غشاء بچسبد. سطح مقطع نمونه AZ31 بدون هیچ گونه عملیات سطحی زبری به‌عنوان زیرلایه نداشته است. در حالی که افزودن نانو ذرات بغدادیت منجر به افزایش زبری سطح شده و سطح ناهموار و متخلخلی را ایجاد می کند که مناسب جهت تثبیت زیستی، چسبندگی اولیه و رشد بافت خواهد بود [24].

به منظور بررسی سرعت و مقاومت به خوردگی الکتروشیمیایی نمونه های منیزیم AZ31 و نمونه های با غشاء پلیمر پلی کاپرولاکتون – کیتوسان %1 - بغدادیت از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه ساز بدن و بافر فسفات استفاده شد.

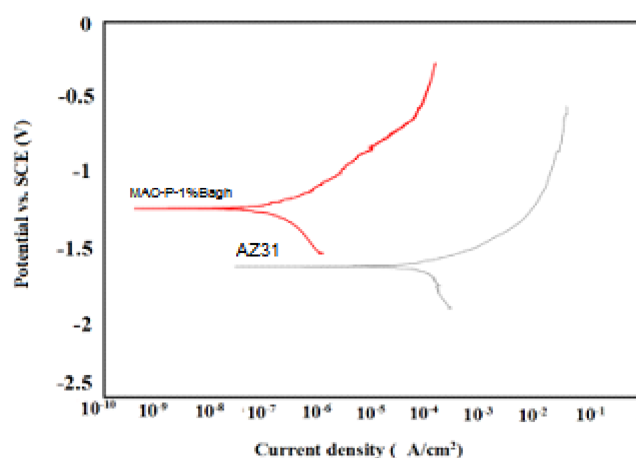
منحنی پلاریزاسیون پتانسودینامیکی در شکل (٥) می‌تواند معیاری از سرعت خوردگی الکترو شیمیایی نمونه ها قبل و بعد از غشاء دهی باشد. به طور کلی گفته می شود که هرچه چگالی جریان الکتروشیمیایی پایین تر و پتانسیل خوردگی بالاتر باشد مقاومت به خوردگی نمونه بیشتر خواهد بود.



شکل ٤ نمودار زبری سنجی: (الف) سطح نمونه متیزیمی AZ31. (ب) آلیاژ منیزیم AZ31 با غشاء

با توجه به شکل (۵) چگالی جریان الکتروشیمیایی و پتانسیل خوردگی (Icorr) E corr)) مربوط به نمونه منیزیم AZ31 بدون هیچ غشای 2×10^{-3} آمپر بر سانتی متر مربع بوده و با اعمال غشاء چگالی جریان الکتروشیمیایی 3.4×10^{-6} به بر آمپر سانتی‌مترمربع کاهش پیدا کرده است. همچنین پتانسیل الکتروشیمیایی برای نمونه منیزیم AZ31 ۱٫۶۲- ولت گزارش شده است در صورتی که با اعمال غشاء کامپوزیتی (پلیمر-بغدادیت) روند افزایشی در پتانسیل الکتروشیمیایی دیده می‌شود. با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی می توان به این نتیجه رسید که افزودن یک درصد وزنی نانوذرات بغدادیت در غشاء منجر به ایجاد تخلخل و ترک در غشاء نشده و در نتیجه بهبود در مقاومت به خوردگی در این نمونه ها در مقایسه با نمونه منیزیم AZ31 بدون غشاء مشاهده می شود . پارامترهای حاصل از آزمون پلا ریزاسیون (نمودار تافل) در جدول (۳) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود تغییر در شیب کاتدی و آندی در اثر اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی نشان دهنده تغییر در مکانیزم‌های واکنش‌های کاتدی و آندی بوده است. در واقع اعمال این نوع از غشاء، نوع خوردگی حفره دار شدن که برای آلیاژ منیزیم AZ31 اتفاق افتاده است را تغییر داده و حفره دار شدن برای نمونه حاوی غشاء اتفاق نیفتاده است.

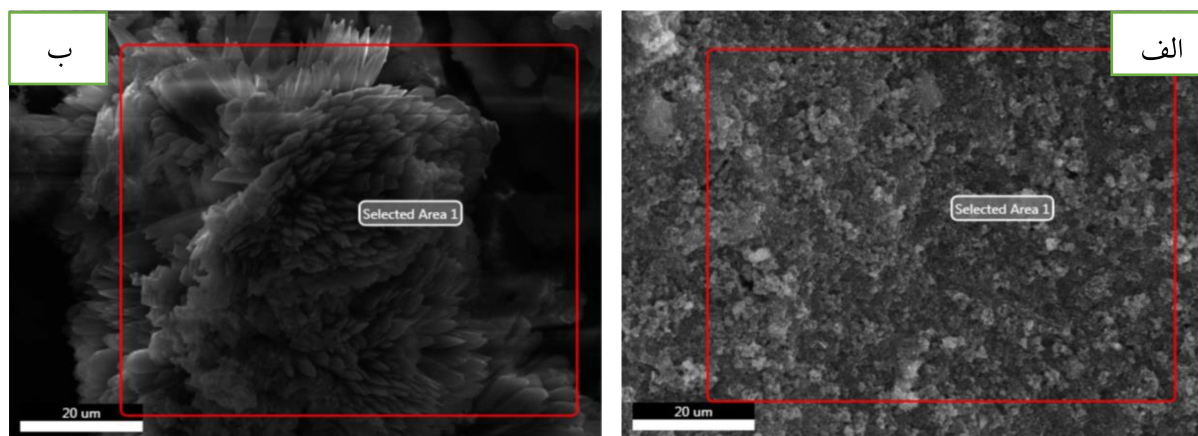
در سال ۲۰۱۸ پزو و همکارانش [25] به منظور کنترل خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 ، کیتوسان را با گنیپن کراس لینک کردند و روی سطح آن غشاء دادند. نقش کیتوسان در کاهش نرخ خوردگی زیر لایه AZ31 به کمک پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس اندازه‌گیری شد. نتایج خوردگی نشان می داد که نمودار پلاُریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه غشاء داده شده با کلاژن کراس لینک شده به سمت راست جا به جا شده بود که نشان می‌داد غشاء پلیمری باعث کاهش نرخ خوردگی نمونه غشاء داده شده، شده است. نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس نشان می داد که زیرلایه AZ31 غشاء داده شده با کیتوسان دارای مقاومت بالاتری نسبت به زیر لایه بدون غشاء می باشد. نتایج خوردگی نشان می دهد که نمونه غشاء داده با کیتوسان (AZ31G6) دارای بالاترین مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و سینتیک الکتروشیمیایی را به میزان قابل ملاحظه‌های بهبود داده است. از مقایسه نتایج این تحقیق با تحقیق انجام شده توسط پزو و همکاران می‌توان به این نتیجه رسید که اعمال غشاء کامپوزیتی پلی کاپرو لاکتون - کیتوسان - ذرات بغدادیت حدودا ۱۰۰۰ برابر بیشتر توانسته سرعت خوردگی را کاهش دهد. شکل (٦-الف و ب) به ترتیب تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه منیزیم AZ31 و نمونه با غشاء پلیمر پلی کاپرولاکتون - کیتوسان ۱% بغدادیت بعد از ۲۱ روز غوطه وری در (بافر فسفات) نشان می‌دهد. همان طور که در تصویر نمونه منیزیم AZ31 دیده می‌شود میزان رسوب تشکیل شده بر روی سطح بسیار کم بوده است، در حالی که اعمال غشاء پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت منجر به تشکیل بیشتر رسوبات بر روی سطح بوده است. این لایه روسوبی بر روی نمونه ها انتظار می رود همان آپاتیت شبه استخوانی باشد.



شکل ۵ منحنی ازمون خوردگی پلاریزاسیون مربوط به نمونه AZ31 و نمونه با غشاء پلیمر پلی کاپرولاکتون- کیتوسان -یک درصد بغدادیت

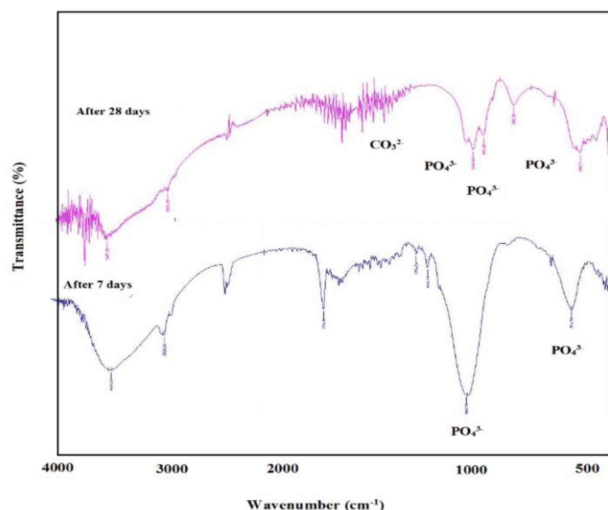
جدول ۳ پارامتر های حاصل از منحنی های پلاریزاسیون نمونه های AZ31 و Ma – PCL CH 1% Bagh

نمونه	شیب تافل کاتدی (mV/decade)	شیب تافل اندی (mV/decade)	پتانسیل خوردگی (V vs. SCE)	شدت جریان خوردگی (A/Cm2)	مقاومت پلاریزاسیون (Ωcm2)	بهره حفاظت خوردگی (Z)
آلیاژ منیزیم AZ31	-576	697	-1.62	2×10^{-3}	3.9×10^{-3}	-
AZ31 با غشاء -MAO PCL/CH-1%Bagh	-250	252	-1.25	3.2×10^{-6}	2.8×10^{-06}	96



شکل ٦ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) آلیاژ AZ31، (ب) نمونه با غشاء پلیمری پلی کاپرولاکتون – کیتوسان – ۱ درصد بغدادیت پس از ۲۱ روز غوطه وری در مایع شبیه سازی بدن

.به منظور تایید ترکیب شیمیایی لایه رسوبی تشکیل شده بر روی نمونه با غشاء از آزمون طیف سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه انجام شد. همان طور که در شکل (۷) مشاهده می شود، پیک های کششی مربوط به گروه عاملی C = O گروه پلی استر در پلی کاپرولاکتون در 1724 cm دیده می‌شود. پیک های مشخصه کششی در 11101 cm- و۱۱۹۳ مربوط به حرکت کششی نامتقارن پیوندهای C - O - C و C - C = O -O است . پیک های مشخصه مربوط به پلیمر - کیتوسان در 1654 cm و ۱۵۸۲ مشاهده شده است که نشان دهنده حضور کیتوسان در ترکیب پلیمری غشاء است . پیک مشخصه در 506 cm مربوط به پیک جذبی پیوند O - M است . حضور این پیکها موفقیت آمیز بودن اعمال غشاء پلیمری بر زیر لایه منیزیمی را به اثبات می‌رساند [26] همانطور که در تصویر دیده می شود پیک های مشاهده شده در 1621 cm و ٤٧٤ متعلق به گروه هیدروکسیل (O – H) در ساختار آپاتیت است . پیک های مشخصه گروه فسفات در بازه ۹۰۰ cm –۱۱۰۰،٤۰۰– ٦۰۰ که نمایان شده است گواه رسوبات آپاتیت بر روی نمونه است . همچنین پیک مربوط به حضور کربنات در ساختار آپاتیت در 1420 cmمشاهده شد [27] با توجه به طیف FTIR مربوط به ۷ و ۲۸روز غوطه وری مربوط به تمامی نمونه ها، پیک های کششی دو قلویی مربوط– به گروه فسفاتی در 1083 cm و ۱۰٦۱ دیده می‌شود.

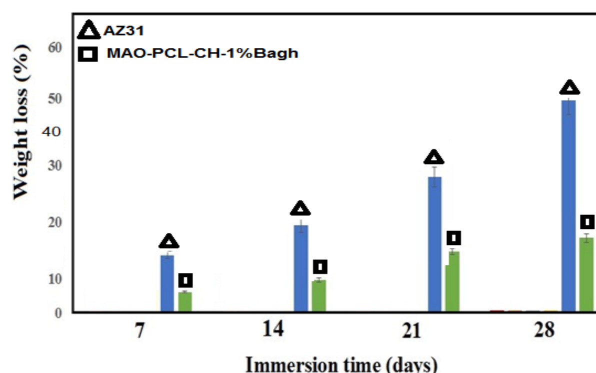


شکل ۷ نتایج حاصل از تغییرات pH برای نمونه های منیزیم AZ31 و نمونه با غشاء پلیمر پلی کاپرولا کتون – کیتوسان –1% بغدادیت در زمان‌های ۷ و۲۸ روز غوطه وری

در بررســی رفتار خوردگی آلیاژ های فلزی که در زمینه پزشکی کاربرد دارند آزمون غوطه وری استفاده می شود به این

صـــورت که نمونه ها برای مدت زمان های طولانی در محلول بافر فسفات PBS و شبیه سازی شده بدن SBF در زمان های مختلف در دمای ۳۷ درجه ســانتی گراد و pH =7.14 غوطه ور می شــوند با توجه به اینکه در اثر فرایند خوردگی محصــولات حاصـل از خوردگی روی سـطح خوردگی رسـوب می کنند به منظور انجام محاســـبات دقیق تر و خطای کمتر قبل از اینکه نمونه ها با ترازوی (با دقت ٤ رقم اعشاری) وزن شوند .

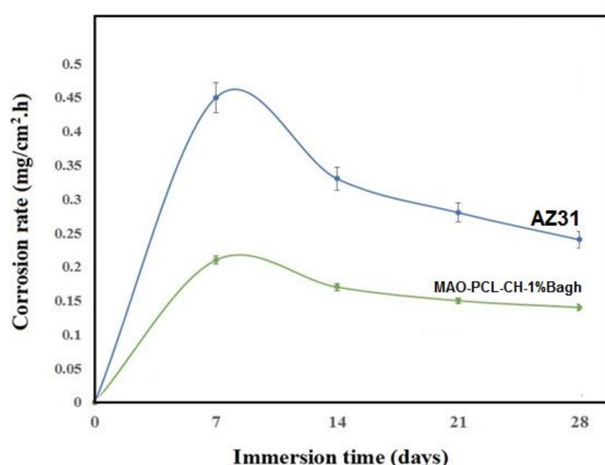
در شـکل (۸) نتایج بدسـت امده از تسـت زیسـت تخریب پذیری برای نمونه های آلیاژ AZ31 و نمونه ای با غشـــاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون – کیتوســان – یک درصـد بغدادیت اورده شـــده اســـت. با توجه به نتایج بدســـت امده نمونه های منیزیمی بدون غشـــاء در تمام زمان هایی که در محلول بافر فســـفات غوطه ور بوده بالاترین کاهش وزن را دارند به طوری که این نمونه ها بعد از اتمام زمان ازمایش یعنی پس از ۲۸ روز غوطه وری ۵۰ در صد از وزن خود را از د ست داده ا ست . در صـــورتی که مشــاهده می شــود با اعمال غشــاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون –کیتوســان – یک درصـد بغدادیت بر روی سـطح نمونه منیزیمی در تمام مدت زمان های آزمایش به طور قابل ملاحظه ای این میزان کاهش وزن کم شده است . به گونه ای که این مقدار برای نمونه منیزیمی با غشـــاء کاهش تقریبا ٤٠ درصدی نسبت به نمونه بدون غشاء داشته است .



شکل ۸ میزان کاهش وزن نمونه منیزیمیAZ31،و نمونه با غشاء MAO-PCL-CH-1%Bagh در زمان های مختلف غوطه وری در محلول بافر فسفات در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد

نتایج بررســی محاســبات ســرعت خوردگی برای نمونه منیزیمی AZ31 بدون غشاء و نمونه منیزیمی با غشاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون – کیتوســان – یک درصـد بغدادیت در شـکل (۹) اورده شـــده اســـت با توجه به محاســـبات نتایج ســـرعت خوردگی مشاهده می شود برای نمونه های، بدون غشاء، پس از ۷ روز غوطه وری در محلول بافر فســفات ســـرعت خوردگی ۰/٤٥میلی گرم بر ســاعت بر ســانتی متر مربع می باشـــد ولی ســـرعت خوردگی برای نمونه منیزیمی با غشــاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون – کیتوســان – یک درصـد بغدادیت حدودا ۰/۲۱، میلی گرم بر ساعت بر سانتی متر مربع است .

با توجه به اینکه محصولات خوردگی بر سطح نمونه رسوب می‌کنند این رسوبات باعث می شود که سرعت خوردگی بعد از ۷ روز به تدریج کاهش پیدا کند و این روند کاهشـــی تا پایان زمان آزمایش ۲۸ روز ادامه داشـته باشـد . با توجه به منحنی ها مشــاهده می شـــود نهایتاً در پایان ازمایش (۲۸ روز) ســـرعت خوردگی نمونه منیزیمی بدون غ شاء ۰/۲٤ میلی گرم بر ساعت بر ســانتی متر مربع و ســـرعت خوردگی برای نمونه منیزیمی با غشــاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون – کیتوســان – یک درصـــد بغدادیت بعد از ۲۸ روز غوطه وری، ۰/۱٤، میلی گرم بر ساعت بر سانتی متر مربع کاهش یافته است.



شکل ۹ منحنی های سرعت خوردگی برای نمونه منیزیمی بدون غشاء و نمونه منیزیمی با غشاء، در زمان های مختلف غوطه‌وری در محلول بافر فسفات

نتیجه گیری

در این تحقیق با موفقیت غشاء نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون– کیتوسان – ۱٪ بغدادیت بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 آندایز شده به روش کاملا اقتصادی غوطه وری، اعمال شد . نتایج ازمون پلاریزاسیون نشان داد که اعمال غشاء پلیمری – سرامیکی سبب

بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش 1000 برابری نرخ خوردگی زیرلایه AZ31 در محیط فیزیولوژی می‌شود. همچنین اعمال غشاء پلیمری – سرامیکی منجر به افزایش زبری سطح از ۰/۳٤ ± ۳,٥٤٦ (نمونه منیزیم AZ31) به ۰/۳٤ ± ٦,٦٥٢ میکرومتر شده است. بررسی میکروساختار غشاء های پلیمری – سرامیک اعمالی نشان از ایجاد یک غشاء بدون ترک و تخلخل با مناسبترین زبری سطح بر روی زیرلایه منیزیم AZ31 آندایز شده بوده است که منجر به بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی این آلیاژ شده است .اعمال غشاء بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 منجر به جلوگیری از خوردگی حفره ای در غشاء شده است و محصولات خوردگی برای این نمونه ها به جای هیدروکسید منیزیم ناپایدار در محیط حاوی Cl، به ترکیبات کلسیم – فسفاتی تغییر کرده است که پایداری بیشتری در این محیط داشته و به بهبود مقاومت به خوردگی این نوع غشاء کمک می کند نتایج بدست امده تست زیست تخریب پذیری نمونه های منیزیمی بدون غشاء در تمام زمان هایی که در محلول بافر فسفات غوطه ور بوده بالاترین کاهش وزن را دارند به طوری که این نمونه ها بعد از ۲۸ روز غوطه وری،برای نمونه منیزیمی با غشاء کاهش تقریبا ٤۰ درصدی نسبت به نمونه بدون غشاء داشته است . همچنین نتایج سرعت خوردگی برای نمونه های،بعد از ۷ روز به تدریج کاهش پیدا کرده و نهایتاً بعد از۲۸ روز سرعت خوردگی نمونه منیزیمی بدون غشاء ۰/۲٤ میلی گرم بر ساعت بر سانتی متر مربع و سرعت خوردگی برای نمونه منیزیمی با غشاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون – کیتوسان – یک درصد بغدادیت، ۰/۱٤، میلی گرم بر ساعت بر سانتی متر مربع کاهش یافته است.

مراجع

[1] E. M. Christenson, K. S. Ansecth, J. J. V. D. Bcuckcn, C. K. Chan, B. Ercan, J. A. Jansen, C. T. Laurencin, W. J. Li, R. Murugan, L. S. Nair, S. Ramakrishna, Tuan, R. S. "Nanobiomaterials application in orthopedics", *Journal of Orthopedic Research*, vol. 25, pp. 11-22, 2006.

[2] L. Ghorbanian, R. Emadi, S.M. Razavi, H. Shin, and A. Teimouri, "Fabrication and characterization of novel diopside/silk fibroin nanocomposite scaffolds for potential application in maxillaofacial bone regeneration", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 58, pp. 275-280, 2013.

[3] Y. Xin, T. Hu, and P.K. Chu, "In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review", *Acta biomaterialia*, Vol. 7, Pp.1452-1459, 2011.

[4] J.G., siler, and J. Johnson, "Lliac crest autogenous bone grafting: donor site complications", *Journal South Orthopedic Association*, vol. 9, pp. 91-97, 2000.

[5] Y. Tabata, "Recent progress in tissue engineering", *Drug Discovery Today*, vol. 6, pp. 483-487, 2001.

[6] M. Saini, Y. Singh, P. Arora, V. Arora, and K. Jain, "Implant biomaterials: comprehensive review", *World Journal of Clinical Cases: WJCC*, vol. 3, pp. 52-57, 2015.

[7] K.S. Katti, "Biomaterials in total joint replacement", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 39, pp. 133-142, 2004.

[8] A. Zomorodian, M. P. Garcia, T. Moura e Silva, J. Fernandes, M. H. Fernandes, and M. F. Montemor, "Corrosion resistance of a composite polymeric coating applied on biodegradable AZ31 magnesium alloy", *Acta Biomaterialia* , vol. 9, pp. 8660-8670, 2013.

[9] T. Hanas, T.S. Kumar, G. Perumal, and M. Doble, "Tailoring degradation of AZ31 alloy by surface pre-treatment and electrospun PCL fibrous coating", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 65, pp. 43-50, 2016.

[10] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, and L. Qin, "Current status on clinical applications of magnesium based

orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective", *Biomaterials*, vol. 112, pp. 287-302, 2017.

[11] D. Bian, W. Zhou, J. Deng, Y. Liu, W. Li, and X. Chu, "Development of magnesium-based biodegradable metals with dietary trace element germanium as orthopaedic implant applications", *Acta biomaterialia*, vol. 64, pp. 421-436, 2017.

[12] N. Li, and Y. Zheng, "Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, pp. 489-502, 2013.

[13] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, and J. Sankar, "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants", *Acta biomaterialia*, vol. 10, pp. 4561-4573, 2014.

[14] S. Najeeb, Z. Khurshid, J.P. Matinlinna, F. Siddiqui, M. Z. Nassani, and K. Baroudi, "Nanomodified peek dental implants: Bioactive composites and surface modification-A review", *International journal of dentistry*, pp. 261-271, (2015).

[15] S. Sadeghzade, F. Shamoradi, R. Emadi, and F. Tavangarian, "Fabrication and characterization of baghdadite nanostructured scaffolds by space holder method", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 68, pp. 1-7, (2017).

[16] Q. Z. Chen, I. D. Thompson, and A. R. Boccaccini, "45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2414-2425, 2006.

[17] H. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, A. Ismail, M. Aziz, M. Kasiri-Asgarani, and E. Akbari, et al., "Synthesis of a novel nanostructured zinc oxide/baghdadite coating on Mg alloy for biomedical application: In-vitro degradation behavior and antibacterial activities", *Ceramics International*, vol. 43, pp. 14842-14850, 2017.

[18] A. Golshirazi, M. Kharaziha, and M. Golozar, "Polyethylenimine/Kappa Carrageenan:"Micro-arc Oxidation Coating for Passivation of Magnesium Alloy", *Carbohydrate Polymers*, vol. 167, pp. 185-195, 2017.

[19] T. Hanas, T.S. Kumar, G. Perumal, and M. Doble, "Tailoring degradation of AZ31 alloy by surface pre-treatment and electrospun PCL fibrous coating", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 65, pp. 43-50, 2016.

[20] P.N. Chavan, M. m. Bahir, R. u. Mene, M. P. Mahabole, and R. S. Khairnar, "Study of nanobiomaterial hydroxyapatite in simulated body fluid: formation anf growth of apatite", *Materials Science and Engineering :B*, vol. 168, pp 224-230, 2010.

[21] S. Sadeghzade, F. Shamoradi, R. Emadi, and F. Tavangarian, "Fabrication and characterization of baghdadite nanostructured scaffolds by space holder method", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 68, pp. 1–7, 2017.

[22] M. Razavi, M. Faith, O. Savabi, B. H. Beni, D. Vashaee, and L. Tayebi, "Surface microstructure and in vitro analysis of nanostructured akermanite (Ca2MgSi207) coating an biodegradable magnesium alloy for biomedical applications", *Colloids and Surfaces B:Biointerface*, vol.117, pp 432-440, 2014.

[23] Y. Zhang, and C. W. Yan, "Development of anodic film on Mg alloy AZ91D", Surface and Coatings Technology", vol. 201, pp. 2381–2386, 2006.

[24] F. Brusciotti, D. Snihirova, H. Xue, M. Montemor, S. Lamaka, and M. Ferreira, "Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy", *Corrosion Science*, vol. 67, pp. 82–90, 2018.

[25] L. d. Y. Pozzo, T. F. da Conceição, A. Spinelli, N. Scharnagl and A.T. Pires, "Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets", *Carbohydrate polymers*, vol. 181, pp. 71-77, 2018.

[26] M. Kong, X. Chen, K. Xing, and H. Park,"Antimicrobial properties of chitosan and mode of action:a state of art review", *International Journal of Food Microbiology*,vol.144, no.1,pp.51-63, 2010.

[27] F. Tavangarian, and R. Emadi, "Nanostructure effects on the bioactivity of forsterite bioceramic", *Material Letter*, vol. 65, pp. 740-743, 2011.